

УДК 543.544+547.621

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

О.Н.Забелина, В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, Ю.Г.Ятлук, В.И.Салоутин
Институт органического синтеза им. И.Я.Постовского УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской/Академическая, 22/20
cec@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 8 февраля 2006 г.

Методом газо-жидкостной хроматографии изучена реакция гидролиза смеси полихлорированных бифенилов водным раствором гидроксида калия в среде диметилсульфоксида. Проведена идентификация образующихся производных методом хромато-масс-спектрометрии. Показано, что в реакции образуются гидроксипроизводные полихлорированных бифенилов.

Забелина Ольга Николаевна - младший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.
Автор более 10 публикаций.

Кириченко Валентина Евгеньевна - старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.
Автор более 180 публикаций.

Первова Марина Геннадьевна - научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.
Автор более 50 публикаций.

Ятлук Юрий Григорьевич - старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: химия элементоорганических соединений.
Автор более 170 публикаций.

Салоутин Виктор Иванович - заведующий лабораторией фторорганических соединений Института органического синтеза УрО РАН, профессор, доктор химических наук.

Область научных интересов: химия фторорганических соединений, координационная химия.

Автор более 300 публикаций.

Известно, что полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются суперэкоотоксикантами, и подлежат обязательной утилизации. Наиболее распространённый способ уничтожения ПХБ - сжигание. Однако, экономически более выгодна утилизация, обеспечивающая снижение токсичности ПХБ путём замены атомов хлора на функциональные группы с возможностью получения практически полезных материалов.

Одним из способов детоксикации ПХБ является использование оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов [1].

Литературные сведения о данных процессах очень ограничены и содержатся, в основном, в виде патентов [2-6]. При этом речь идёт либо об очистке трансформаторного масла, загрязнённого ПХБ [2, 4], либо об очистке оборудования [4], либо о полной деструкции смеси ПХБ [5, 6]. Продукты разложения выводятся в виде шламов, содержащих NaCl. Указывается лишь степень снижения содержания исходных ПХБ.

В настоящей работе нами впервые показана возможность использования растворов гидроксида калия в смеси полярный растворитель - вода для гидролиза полихлорированных бифенилов. При этом происходит замещение атомов хлора на гидроксигруппы, и образующиеся продукты могут быть использованы далее для получения полимеров.

При рассмотрении гидролиза возникает ряд

вопросов: сколько атомов хлора в молекулах ПХБ замещается на гидроксигруппы, как связано число замещающих групп с числом и взаимным расположением атомов хлора в исходном субстрате, каково влияние условий реакции на процесс замещения. Эти вопросы могут быть решены при помощи соответствующих методов анализа реакционных смесей и выделенных продуктов.

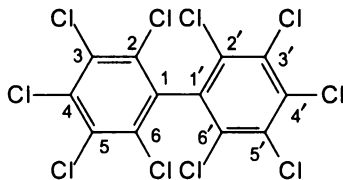
Таким образом, в целом предметом данного исследования является выбор условий анализа, позволяющих разделить компоненты сложной смеси продуктов реакций и установить структуры образующихся производных, а далее на основе этого определить оптимальные условия проведения гидролиза ПХБ.

Изменения, происходящие в смеси исходных ПХБ и продуктах реакции в ходе процессов, регистрировались методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), идентификация производных проводилась методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МСД).

В реакциях использована техническая смесь ПХБ – Совол, в состав которой входит около 20 % тетрахлорбифенилов, более 50 % пентахлорбифенилов, около 20 % гексахлорбифенилов, незначительные количества три- и гептахлорбифенилов. На рис. 1а приведена хроматограмма используемой смеси ПХБ, нумерация конгенов проведена в соответствии с правилами ИЮПАК (табл. 1).

Таблица 1

Основные конгены технической смеси полихлорированных бифенилов – Совол



Номер конгенера по ИЮПАК	Индексы атомов хлора	Номер конгенера по ИЮПАК	Индексы атомов хлора
52	2, 2', 5, 5'	101	2, 2' 4, 5, 5'
49	2, 2', 4, 5'	99	2, 2' 4, 4' 5
47	2, 2', 4, 4'	97	2, 2' 3' 4, 5
44	2, 2' 3, 5'	87	2, 2' 3, 4, 5'
41	2, 2' 3, 4	85	2, 2' 3, 4, 4'
64	2, 3, 4' 6	110	2, 3, 3' 4' 6
74	2, 4, 4' 5	82	2, 2' 3, 3' 4
70	2, 3' 4' 5	149	2, 2' 3, 4' 5' 6
66	2, 3' 4, 4'	118	2, 3' 4, 4' 5
95	2, 2' 3, 5' 6	153	2, 2' 4, 4' 5, 5'
91	2, 2' 3, 4' 6	105	2, 3, 3' 4, 4'
56	2, 3, 3' 4'	138	2, 2' 3, 4, 4' 5'
60	2, 3, 4, 4'	128	2, 2' 3, 3' 4, 4'
84	2, 2', 3, 3', 6	156	2, 3, 3' 4, 4' 5
92	2, 2', 3, 5, 5'		

Экспериментальная часть

Приборы. Анализ реакционных смесей проводили на газовом хроматографе "Shimadzu GC-17A" с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой MDN 5S (аналог HP-5), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – азот, деление потока – 1:30. Температура колонки – начальная 100°C (изотерма 1 мин), программирование со скоростью 10 °C/мин до 200°C и далее со скоростью 2°C/мин до 300°C. Тем-

пература испарителя – 280°C, детектора – 300°C.

Масс-спектрометрический анализ проводили на хромато-масс-спектрометре "Fisons" MD 800 при энергии электронов 70 эВ, скорости сканирования 1 масс-спектр в секунду, сканирования по полному ионному току в интервале m/z 30 - 400. Использовали кварцевую капиллярную колонку HP-5, длина 25 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий, деление потока 1:20. Температура колонки – на-

чальная 60 °С (изотерма 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 200 °С и далее со скоростью 2 °С/мин до 280 °С, температура испарителя – 250 °С.

Методика проведения гидролиза смеси ПХБ водным раствором гидроксида калия в ДМСО. В круглодонную колбу, снабжённую обратным воздушным холодильником, мешалкой и термометром, помещали раствор 2,4 г (0,04 моль) КОН в 2,8 мл H₂O (0,16 моль), 9 мл ДМСО и 0,05 г бифенила в качестве внутреннего стандарта. Смесь нагревали до 130 °С, добавляли раствор 3,28 г (0,01 моль) ПХБ в 5 мл ДМСО, поднимали температуру до 150 °С, и выдерживали при этой температуре определенные промежутки времени. Охлаждали, приливали 50 мл воды, 2 мл соляной кислоты и 20 мл хлороформа (рН ~ 3). Встряхивали, органический слой отделяли, сушили над безводным Na₂SO₄, хлороформ отгоняли. Продукт реакции растворяли в толуоле с внутренним стандартом – тридеканом (концентрация 1 мг/мл), ориентировочная концентрация анализируемого продукта – 10 мг/мл.

Отбор проб осуществляли после внесения ПХБ при температуре 130 °С, затем при постоянной температуре 150 °С через каждые 30 мин в течение двух часов. Обработку проб проводили следующим образом: к отобранной реакционной массе объёмом 0,5 мл приливали 0,5 мл воды, добавляли 10 мл толуола с внутренним стандартом (тридекан с концентрацией 1 мг/мл), подкисляли 0,1 мл HCl, встряхивали, после разделения фаз проводили ГХ-ПВД анализ органического слоя.

Для дополнительного подтверждения образования гидроксипроизводных ПХБ проводили ацетилирование раствора в толуоле уксусным ангидридом. Для этого 1 мл раствора помещали в мерную пробирку объёмом 10 мл, приливали 0,02 мл уксусного ангидрида и 0,005 мл пиридина, выдерживали 20 мин. Добавляли 5 мл насыщенного раствора NaHCO₃, встряхивали. После разделения фаз анализировали органический слой методом ГХ-ПВД.

При исследовании хода процесса дважды вносили внутренние стандарты – бифенил и тридекан. Количественные превращения и относительные содержания компонентов реакционной массы оценивали относительно бифенила, а точность приготовления анализируемых растворов и стабильность работы ГХ-системы оценивали относительно тридекана.

Результаты и обсуждение

Опыты, проведённые при варьировании ра-

створителей (ДМСО, диметилсульфон, сульфолан) и условий реакции, показали, что наиболее успешно реакция проходит в ДМСО. Методом ГХ-ПВД проанализирован характер изменения хроматограмм продуктов гидролиза, и выбраны условия, обеспечивающие наибольшее превращение исходных ПХБ в ДМСО.

При анализе продукта реакции методом ГХ-ПВД вид хроматограммы существенно отличается от хроматограммы исходной смеси ПХБ (рис. 1, б). Однако регистрируются пики исходных тетрахлорбифенилов 52, 47, 44, которые остаются без изменения, и 49, 70, которые частично реагируют. Пиков пента- и гексахлорбифенилов на хроматограмме нет. После ацетилирования раствора продуктов реакции большинство пиков на хроматограмме смещается в область больших времён удерживания, что свидетельствует об образовании гидроксихлорбифенилов. На хроматограмме продуктов реакции выделяется несколько интенсивных пиков гидроксипроизводных ПХБ (рис. 1, б).

Для изучения хода реакции, реакционной способности конгенов ПХБ, выбора оптимального времени реакции было проведено исследование гидролиза ПХБ в ДМСО во времени.

Анализ ГХ-ПВД пробы реакционной массы, отобранной после смешения реагентов при 130 °С, показал, что все исходные конгены ПХБ присутствуют в смеси без изменения. За начало реакции принимали момент достижения температуры реакционной массы 150 °С. В первые 30 мин реакции реагируют гексахлорбифенилы 138, 128, 156 полностью, 149, 153 частично. На хроматограмме фиксируются пики всех исходных пентахлорбифенилов, однако площади пиков существенно уменьшаются относительно исходных. Все тетрахлорбифенилы остаются в смеси, расходуется только 74.

Вид хроматограмм реакционной массы через 60 мин и 90 мин выдержки при 150 °С аналогичен. Полностью прореагировали гексахлорбифенилы, пентахлорбифенилы 99, 85, 105, содержащие два атома хлора в *пара*-положении, и пентахлорбифенилы 101, 97, 87, 82, содержащие три атома хлора в одном кольце, один из которых в *пара*-положении. Небольшие содержания пентахлорбифенилов 95, 91, 84, 92, 110, 118 ещё присутствовали в смеси. Пики тетрахлорбифенилов 52, 49, 47, 44, 41, 64 сохранялись без изменений, пики 70 и 56, содержащих один атом хлора в *пара*-положении, уменьшались; пики 74, 66, 60, содержащих два атома хлора в *пара*-положении, уменьшались значительно.

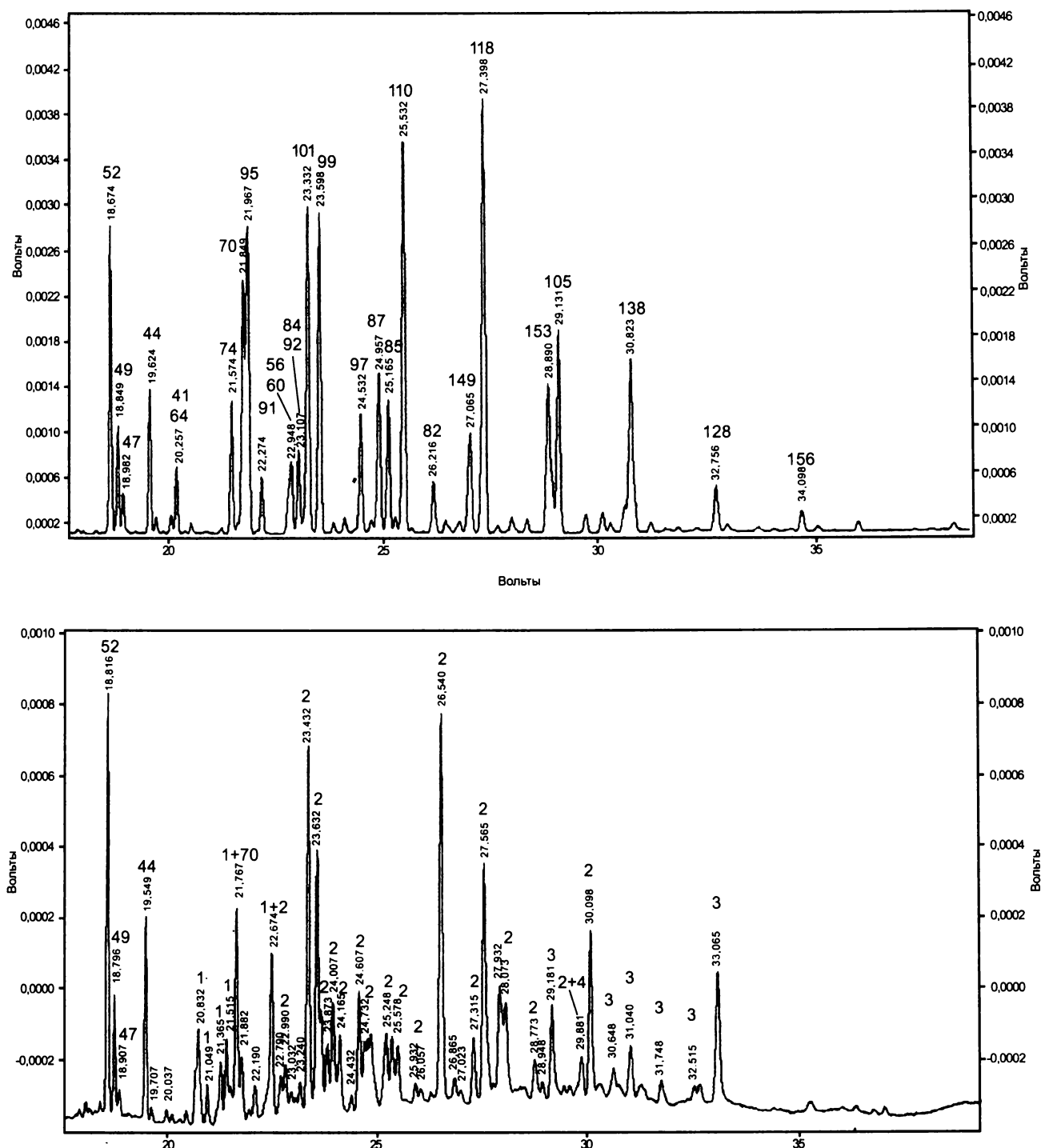


Рис. 1. Хроматограммы ГХ-ПИД: а) смеси СХВ – Совол; б) продуктов реакции гидролиза СХВ водным раствором гидроксида калия в диметилсульфоксиде: 1 – $C_{12}H_6Cl_3OH$; 2 – $C_{12}H_5Cl_4OH$; 3 – $C_{12}H_4Cl_5OH$; 4 – $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$

После 120 мин выдержки при $150^\circ C$ пики пентахлорбифенилов на хроматограмме не регистрировались, а из тетрахлорбифенилов присутствовали только пики 52, 49, 47, 44, 70.

По данным ГХ-ПИД анализа можно сделать вывод, что наиболее реакционноспособными являются гексахлорбифенилы и пентахлорбифенилы, содержащие два атома хлора в пара-положении, тетрахлорбифенилы реагируют наименее

эффективно.

Изучена аналогичная реакция гидролиза смеси СХВ водным раствором гидроксида калия в диметилсульфоне и сульфолане. В данных реакциях образуются только моногидроксипроизводные тетра-, пента-, гексахлорбифенилов. Гексахлорбифенилы реагируют полностью только через 120 минут выдержки реакционной массы при $150^\circ C$, пентахлорбифенилы реагируют неполно,

на хроматограмме фиксируются 95, 91, 84, 92, 101, 97, 110, все конгенеры тетрахлорбифенилов остаются в смеси, хотя их относительное содержание уменьшается.

Для подтверждения полученных данных и установления структуры образующихся соединений использовали метод ГХ-МСД. Вид хроматограмм ГХ-ПВД и ГХ-МСД в целом совпадает, что позволяет произвести идентификацию пиков на хроматограмме ГХ-ПВД.

Реконструкцией хроматограммы по селективным ионам подтверждено наличие в продуктах реакции тетрахлорбифенилов. Идентифицировано 7 пиков моногидрокситрихлорбифенилов (1).

Пентахлорбифенилы полностью подверглись гидролизу с образованием моногидрокситетрахлорбифенилов (2), зарегистрировано 17 таких соединений. Отмечены лишь следовые содержания дигидроксипроизводных, образовавшихся из пентахлорбифенилов (реконструкцией хро-

мограмм по молекулярным ионам в составе пиков других соединений).

Гексахлорбифенилы образуют преимущественно моногидроксипентахлорбифенилы (3), хотя в этом случае надёжно идентифицируются также и дигидроксипроизводные (4). При реконструкции хроматограммы по молекулярным ионам зарегистрировано 11 пиков моногидроксипентахлорбифенилов, из которых 5 пиков индивидуальны, и 5 пиков дигидрокситетрахлорбифенилов, элюирующихся совместно с другими производными.

Проведена оценка относительного содержания продуктов гидролиза смеси ПХБ в выделенном продукте реакции. Расчёты выполнены по интенсивностям базовых ионов пиков при сканировании по полному ионному току. Рассматривая вклады отдельных соединений в суммарную интенсивность пиков, можно оценить количественный состав продуктов реакции (табл. 2).

Таблица 2

Относительное содержание продуктов реакции гидролиза смеси ПХБ

Шифр соединения	Структурная формула	Молекулярный ион	Базовые ионы	Содержание, %
ПХБ-4	$C_{12}H_6Cl_4$	290-294	220	15
1	$C_{12}H_6Cl_3OH$	272-276	272, 202	10
2	$C_{12}H_5Cl_4OH$	306-310	308, 236	56
3	$C_{12}H_4Cl_5OH$	340-344	342, 272, 171	15
4	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322-326	324	3

Масс-спектры гидроксипроизводных ПХБ были подробно изучены. Для полученных масс-спектров моногидрокситрихлорбифенилов характерно наличие базовых молекулярных ионов, за исключением одного масс-спектра. Распад молекулярного иона (m/z 272-276) может сопровождаться уходом сразу двух атомов хлора, при этом образуется ион с m/z 202, пик которого в одном из масс-спектров максимален, либо идёт последовательный отрыв атомов хлора (рис. 2, а) [7, 8]. Затем происходит разрыв одного из бензольных колец, при этом уходит НСО-группа, и только после этого уходит третий атом хлора. Для масс-спектров моногидрокситетрахлорбифенилов также характерно наличие молекулярных ионов (m/z 306-310), которые, в основном, являются базовыми. На первой стадии фрагментации молекулярного иона происходит отрыв Cl или HCl, затем отрывается второй атом хлора, пик образующегося иона с m/z 236 имеет среднюю, иногда высокую интенсивность, а в масс-спектрах, для которых характерен отрыв на первой стадии HCl, этот пик максимален (рис. 2, б). Далее уходит НСО-

группа, затем отрываются оставшиеся атомы хлора. Масс-спектры моногидроксипентахлорбифенилов характеризуются наличием молекулярных ионов максимальной интенсивности (m/z 340-344) (рис. 2, в). На первой стадии происходит либо уход двух атомов хлора сразу, либо их последовательный отрыв, при этом регистрируется пик иона с m/z 270 средней интенсивности. Затем уходит НСО-группа, и идёт последовательный отрыв Cl или HCl. Регистрируется также характеристичный для всех масс-спектров гидроксипроизводных ПХБ пик с m/z 171 ($C_{11}H_4Cl^+$) средней интенсивности. Зарегистрированы масс-спектры дигидрокситетрахлорбифенилов, однако они не индивидуальны, пики ионов в масс-спектрах перекрываются. Распад молекулярного иона (m/z 322-326) характеризуется отрывом двух атомов хлора, затем последовательно уходят две НСО-группы, при этом регистрируются пики характеристичных ионов с m/z 223 и m/z 194, соответственно, далее отрываются оставшиеся атомы хлора.

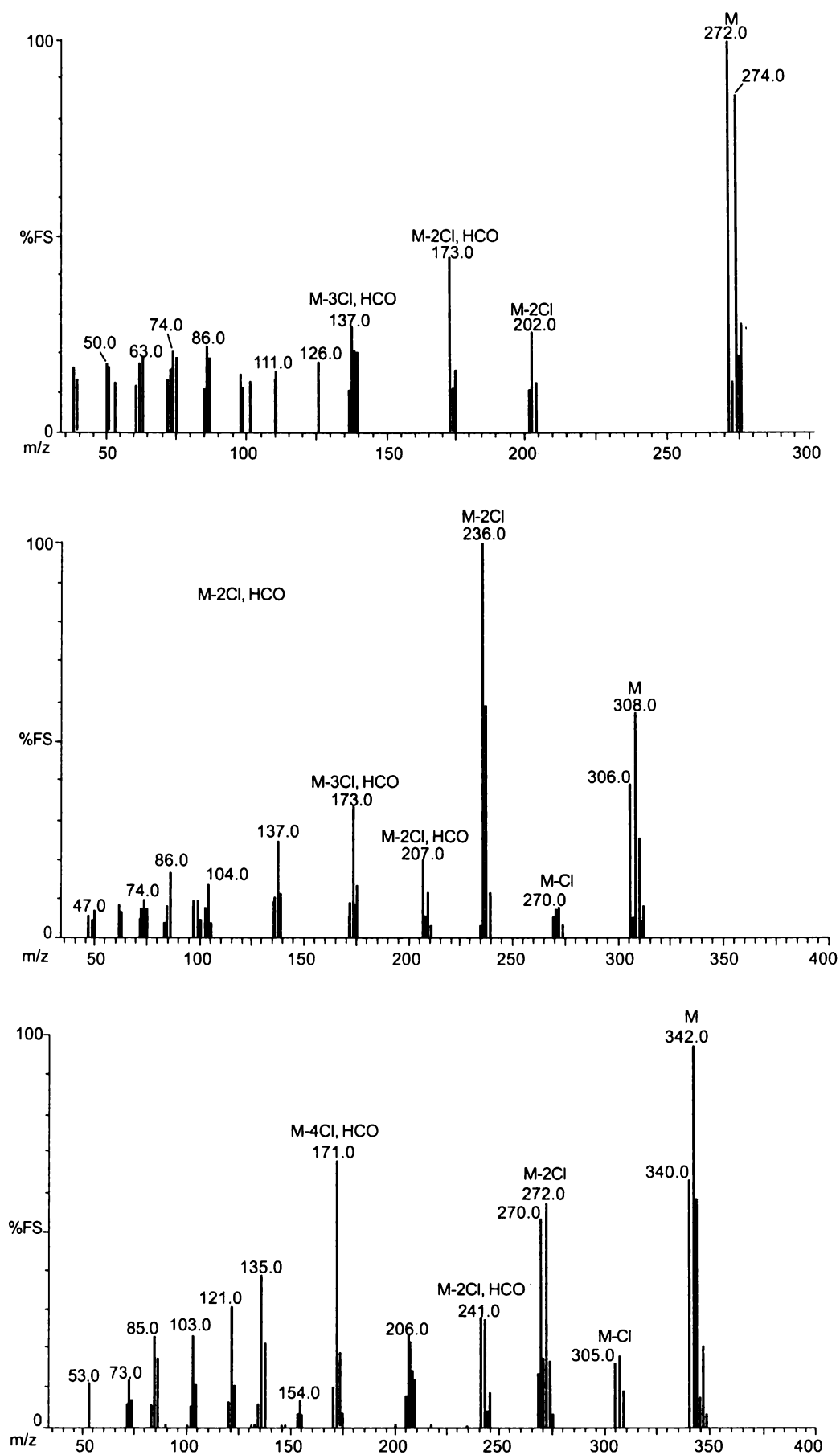


Рис. 2. Примеры масс-спектров: а) $C_{12}H_6Cl_3OH$ - 1, б) $C_{12}H_5Cl_4OH$ - 2, в) $C_{12}H_4Cl_5OH$ - 3

Таким образом, гидролиз ПХБ водным раствором КОН наиболее эффективно протекает в среде ДМСО при температуре реакционной массы 150°C, времени выдержки 2 часа. Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии показано, что основными про-

дуктами гидролиза являются моногидроксипроизводные ПХБ. Реакционная способность конгенов ПХБ уменьшается при переходе от гекса- к тетрахлорбифенилам, некоторые из тетрахлорбифенилов не реагируют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Занавескин Л.Н. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания / Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 8. С. 788-800.
2. Peterson R.L. Method for reducing content of halogenated aromatics in hydrocarbon solutions // Patent US4532028. 1985. C10G17/00.
3. Thyagarajan B.S. Treatment of fluids contaminated with polychlorinated biphenyls // Patent US4612404. 1986. C07C37/02, C07C39/12.
4. Boeoeck H. Cleaning and/or disposal of electrical components which contain PCB (s) dispersion for PCB elimination from filling and flushing liquids // Patent DE4206308. 1992. A 62D3/00, B03B1/04, B08B3/12, B09B3/00.
5. Yamasaki N. Hydrothermal decomposition of polychlorinated biphenyls / N.Yamasaki, T.Yasui, K.Matsuoka // Environ. Sci. Technol. 1980. V. 14. P. 550-552.
6. Howell S.G. Method for destroying toxic organic chemical products / S.G.Howell, L.Watson, W.R.Birchall, et al. // Patent US4497782. 1985. C01D3/00.
7. Safe S. Synthesis and characterization of hydroxylated polychlorinated biphenyls (PCBs) identified in human serum / S.Safe, K.Washburn, T.Zacharewski, T.Phillips // Chemosphere. 1995. V. 31. P. 3017-3023.
8. Bergman A. Synthesis and mass-spectrometry of some methoxylated PCB / A.Bergman, W.E.Klasson, H.Kuroki, A.Nilsson // Chemosphere. 1995. V 30. P. 1921-1938.

* * * * *

GAS CHROMATOGRAPHIC AND MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF HYDROLYSIS OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS

O.N.Zabelina, V.E.Kirichenko, M.G.Pervova, Yu.G.Yatluk, V.I.Saloutin

Hydrolysis of polychlorinated biphenyls (technical mixture Sovol) with aqueous KOH in DMSO medium was studied. The products were analyzed by gas chromatography and mass-spectrometry. It was found that the main products of hydrolysis were monohydroxybiphenyls.